

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003081919
PUBLICATION DATE : 19-03-03

APPLICATION DATE : 12-09-01
APPLICATION NUMBER : 2001276142

APPLICANT : CENTRAL GLASS CO LTD;

INVENTOR : TAMURA TETSUYA;

INT.CL. : C07C 71/00 // C07B 61/00

TITLE : METHOD FOR PRODUCING TRIFLUOROMETHYLHYPOFLUORITE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing trifluoromethylhypofluorite (CF_3OF) useful as a reagent for organic syntheses, as a cleaning gas or etching gas for producing semiconductors.

SOLUTION: In this method for producing the trifluoromethylhypofluorite, a mixed gas of carbonyl difluoride with fluorine flows through a reactor filled with a catalyst comprising a metal fluoride (cesium fluoride, sodium fluoride, potassium fluoride, rubidium fluoride or barium difluoride) at a linear velocity of ≤ 5 cm/sec.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-81919

(P2003-81919A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl.⁷
C 07 C 71/00
// C 07 B 61/00

識別記号
3 0 0

F I
C 07 C 71/00
C 07 B 61/00

テマコード(参考)
4 H 0 0 6
3 0 0 4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-276142(P2001-276142)

(22) 出願日 平成13年9月12日 (2001.9.12)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 川島 忠宰
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 毛利 勇
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 100108671
弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリフルオロメチルハイポフルオライトの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機合成用の試薬、半導体製造用のクリーニングガス、エッティングガス等に有用なトリフルオロメチルハイポフルオライト (CF_3OF) の製造法を提供する。

【解決手段】 金属フッ化物 (フッ化セシウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、またはフッ化バリウム) からなる触媒を充填した反応器に、 5 cm/s ec 以下の線速で、二フッ化カルボニルとフッ素の混合ガスを流通させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属フッ化物からなる触媒を充填した反応器に、 5 cm/sec 以下の線速で、二フッ化カルボニルとフッ素の混合ガスを流通させることを特徴とするトリフルオロメチルハイポフルオライトの製造方法。

【請求項2】 金属フッ化物が、フッ化セシウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、またはフッ化バリウムであることを特徴とする請求項1記載のトリフルオロメチルハイポフルオライトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機合成用の試薬、半導体製造用のクリーニングガス、エッチングガス等に有用なトリフルオロメチルハイポフルオライト（以下、 CF_3OF ）の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 CF_3OF は、一般に、二フッ化カルボニル（以下、 COF_2 ）とフッ素（以下、 F_2 ）を金属フッ化物触媒の存在下で反応させることにより合成される。例えば、J. Fluorine Chem., 3, 41 (1973/74) には、種々の金属フッ化物触媒を充填した密閉容器内に COF_2 と F_2 を導入し、バッチ法にて CF_3OF を合成する方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、量産化を目的として、製造装置を設計する場合、従来のバッチ法は、原料の導入、生成物の抜出し等の余分な工程が必要であり、量産化設備としては、生産効率の面で好ましくない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、金属フッ化物からなる触媒を充填した反応器に、 COF_2 と F_2 の混合ガスを流通するという反応方式により、 CF_3OF の生産効率を向上できる方法を見出し、本発明に至ったものである。

【0005】すなわち、本発明は、金属フッ化物からなる触媒を充填した反応器に、 5 cm/sec 以下の線速で、二フッ化カルボニルとフッ素の混合ガスを流通させることを特徴とするトリフルオロメチルハイポフルオライトの製造方法で、特に金属フッ化物が、フッ化セシウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、またはフッ化バリウムであることを特徴とするトリフルオロメチルハイポフルオライトの製造方法を提供するものである。

【0006】本発明において、 COF_2 と F_2 の混合ガスを流通させる管の材質には、 F_2 に耐え得るようなステンレス鋼、鉄、アルミニウム、ニッケル、ニッケル合金、銅、白金、銀、フッ素系樹脂を用いる。

【0007】本発明で用いる触媒としては、フッ素と反

応しない触媒が好ましく、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Er、Yb、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Rh、Ir、Ni、Cu、Ag、Zn、Hg、Al、Ga、In、Sn、Pb、Bi等のフッ化物が挙げられる。また、 K_2NiF_6 、 $\text{KF}\cdot\text{HF}$ 、 $\text{CsF}\cdot\text{HF}$ 、 $\text{BaF}_2\cdot\text{HF}$ 等の金属フッ化物の錯塩も使用できる。これらの触媒の中でも反応速度、生成物の純度の面で、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 、 BaF_2 が好ましい。

【0008】触媒の設定温度は、各触媒にて異なり、 NaF を触媒として用いる場合、触媒の設定温度範囲は、 $-40\sim60^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $-40\sim5^\circ\text{C}$ である。触媒の設定温度が -40°C 未満になると、反応速度が極端に低下してしまい、 CF_3OF の製造能力が低下してしまう。また、 $5\sim60^\circ\text{C}$ の温度範囲では、反応速度が若干低下し、 60°C 以上になると CF_4 の副生を伴う。

【0009】 KF を触媒として用いる場合、触媒の設定温度範囲は、 $-80\sim60^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $20\sim60^\circ\text{C}$ である。 20°C 未満の温度範囲では、反応速度が若干低下し、 60°C 以上になると CF_4 の副生を伴う。

【0010】 RbF を触媒として用いる場合、触媒の設定温度範囲は、 $-80\sim60^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $40\sim60^\circ\text{C}$ である。 40°C 未満の温度範囲では、反応速度が低下し、 60°C 以上になると CF_4 の副生を伴う。

【0011】 CsF を触媒として用いる場合、触媒の設定温度範囲は、 60°C 以下、好ましくは、 $-80\sim60^\circ\text{C}$ である。 -80°C 未満の温度範囲では、原料ガスとして COF_2 を使用する場合、 COF_2 の沸点が -85°C であるため反応器中に液化する懸念があるため好ましくない。 60°C 以上になると CF_4 の副生を伴うため好ましくない。

【0012】 BaF_2 を触媒として用いる場合、触媒の設定温度範囲は、 $-80\sim60^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $0\sim60^\circ\text{C}$ である。 0°C 未満の温度範囲では、反応速度が若干低下し、 60°C 以上になると CF_4 の副生を伴う。また、市販の金属フッ化物の中には、フッ化物以外の水分、炭酸塩、硫酸塩等の不純物が混入しているため、あらかじめ反応温度以上の温度でフッ素処理をすることが好ましい。

【0013】本発明において、 COF_2 と F_2 との混合比（ F_2/COF_2 のモル比）は、 $1\sim5$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは、 $1\sim2$ の範囲で適宜選択する。混合比が低い場合、すなわち F_2 が少ない場合には、未反応の COF_2 が多くなり好ましくない。一方、混合比が高い場合には、 F_2 ベースの CF_3OF の収率が低下してしまう。

【0014】混合ガスの線速は、用いる触媒によって適宜選択すればよいが、 5 cm/sec 以下が好ましい。 5 cm/sec 以上の線速で混合ガスを流通した場合、

反応器内の通過速度が速く反応が未完結のまま終了するため CF_3OF の生成率が低下してしまう。また、触媒の充填高さは、特に限定されないが、 5 cm/sec 以上の線速を維持したまま生成率を向上させるために触媒の充填高さを高くしすぎるとガス閉塞が生じる恐れがある。また、線速の下限は、特に限定されないが、生産性を考慮すれば 0.1 cm/sec 以上が好ましい。

【0015】反応圧力は、反応温度、空塔速度に合わせて適宜選択すればよいが、通常は、取り扱いが容易な大気圧付近を選択するのが好ましい。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0017】実施例1

CsF を 50 g 充填したSUS304製反応器($25\text{ A} \times 700\text{ mm}$)に室温(25°C)にて $100\% \text{F}_2$ を 107 kPa 封入し、触媒の F_2 処理を行った。 10 hr 後、反応器内を真空 He 置換を行い、 He を 100 kPa 封入した後、触媒温度を 0°C に冷却し、 COF_2 および F_2 をマスフローコントローラにて、それぞれ、 200 sccm 、 240 sccm の流量(線速： 1.4 cm/sec)、圧力 100 kPa で反応器内に導入した。導入 30 min 後、反応器出口ガスを液体 N_2 温度

(-195°C)に冷却したSUS304トラップに全量回収した後、トラップ捕集ガス温度を -115°C に昇温し、脱 F_2 処理を行った。脱 F_2 処理を行った後のトラップ捕集ガスをGC-MS(質量分析計)、FT-IR(FT赤外分光光度計)で分析した結果、 CF_3OF が 99.4 vol\% 、 COF_2 が 0.1 vol\% 、 CO_2 が 0.5 vol\% であった。

【0018】比較例1

触媒の F_2 処理および混合ガス導入時の触媒温度を 80°C にする以外は、実施例1と同様の条件で行った。脱 F_2 処理を行った後のトラップ内捕集ガスを分析した結果、 CF_3OF が 88.5 vol\% 、 COF_2 が 5.5 vol\% 、 CO_2 が 3.0 vol\% 、 CF_4 が 3 vol\% であった。

【0019】実施例2～5、比較例2～5

実施例1と同様の反応器内に圧力 100 kPa にて表1、表2に示した触媒、反応条件で混合ガスを導入した。脱 F_2 処理を行った後のトラップ捕集ガスをGC-MS、FT-IRで分析し、その結果を表1、表2に示した。

【0020】

【表1】

実施例	触媒	温度 (°C)	COF_2 (sccm)	F_2 (sccm)	線速 (cm/sec)	トラップ内ガス組成(vol%)			
						CF_3OF	COF_2	CO_2	CF_4
2	NaF	-20	150	180	1.05	98.7	1.2	0.1	N.D.
3	KF	40	150	180	1.05	99.0	0.7	0.3	N.D.
4	RbF	40	150	180	1.05	99.1	0.8	0.1	N.D.
5	BaF_2	20	150	180	1.05	98.5	1.4	0.1	N.D.

【0021】

【表2】

比較例	触媒	温度 (°C)	COF_2 (sccm)	F_2 (sccm)	線速 (cm/sec)	トラップ内ガス組成(vol%)			
						CF_3OF	COF_2	CO_2	CF_4
2	NaF	-40	150	180	1.05	22.5	77.5	N.D.	N.D.
3	KF	80	150	180	1.05	82.2	14.1	1.5	2.2
4	RbF	80	150	180	1.05	80.1	15.5	0.9	3.5
5	BaF_2	80	150	180	1.05	78.5	17.1	1.2	3.2

【0022】

【発明の効果】本発明の方法により、触媒を充填した反

応器内に特定の線速で原料混合ガスを導入することで、高純度の CF_3OF を連続的に製造することが可能とな

り、バッチ法に比べ生産効率を格段に向上させることができること。

フロントページの続き

(72) 発明者 大橋 満也
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 田村 哲也
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
F ターム(参考) 4H006 AA02 AC30 AC40 BA02 BA04
BA06 BA37 BC18 BE52 BE53
4H039 CA50 CA60 CF30